

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2797001号

(45) 発行日 平成10年(1998) 9月17日

(24) 登録日 平成10年(1998) 7月3日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 71/12

C 0 8 L 71/12

// (C 0 8 L 71/12

53: 02

23: 02)

請求項の数 1 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平1-260072
(22) 出願日 平成1年(1989)10月6日
(65) 公開番号 特開平2-225563
(43) 公開日 平成2年(1990)9月7日
審査請求日 平成8年(1996)4月24日
(31) 優先権主張番号 特願昭63-276314
(32) 優先日 昭63(1988)11月2日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 999999999
旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(72) 発明者 秋山 義邦
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号 旭化成工業株式会社内
(72) 発明者 水城 堅
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号 旭化成工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 野崎 鎮也

審査官 小林 均

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ポリフェニレンエーテル、
(b) ヤング率1,500kg/cm²以上の水添ブロック共重合
体、および
(c) ポリオレフィン系重合体
を有する組成物において、(a)成分と(b)成分の重
量比が(a)/(b)=60/40~95/5であり、全組成物
中に(c)成分を5~15重量%含有し、かつ、該水添ブ
ロック共重合体の水素添加された共役ジエン化合物を主
体とする重合体ブロックの90%以上が0.3μm以下の短
軸径でポリフェニレンエーテル中に分散した熱可塑性樹
脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、剛性と耐熱性のバランスを保持し、応力歪

2

下における耐ガソリンクラック性、耐衝撃性、成形加工
性に優れた、電気・電子分野、自動車分野などの各種成
形材料の素材として利用できるポリフェニレンエーテ
ル、水添ブロック共重合体およびポリオレフィン系重合
体を有する熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【従来の技術】

ポリフェニレンエーテルは透明性、機械的特性、電気
的特性、耐熱性に優れ、吸水性が低くかつ寸法安定性に
優れるものの、成形加工性や耐衝撃性に劣る欠点を有す
るため、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレンと
ブレンドすることによりこれらの問題点を改良し、例え
ば工業部品、電気・電子部品、事務機器ハウジング、自
動車部品、精密部品などに広く利用されている。しかし
ながら、このポリフェニレンエーテルとハイインパクト
ポリスチレンからなる古典的なポリフェニレンエーテル

10

BEST AVAILABLE COPY

樹脂組成物（米国特許第3383435号明細書に開示されている）は、耐衝撃性が改善されるものの、耐溶剤性に劣る欠点を有している。

このため、例えば、米国特許第3361851号明細書では、ポリフェニレンエーテルをポリオレフィンとブレンドすることにより耐溶剤性、耐衝撃性を改良する提案がなされ、米国特許第3994856号明細書には、ポリフェニレンエーテルまたはポリフェニレンエーテルおよびスチレン系樹脂を水添ブロック共重合体とブレンドすることによる耐衝撃性、耐溶剤性の改良に関する記載があり、米国特許第4145377号明細書には、ポリフェニレンエーテルまたはポリフェニレンエーテルおよびスチレン系樹脂をポリオレフィン/水添ブロック共重合体=20~80重量部/80~20重量部からなる予備混合物および水添ブロック共重合体とブレンドすることによる耐衝撃性、耐溶剤性の改良に関する記載があり、さらに米国特許第4166055号明細書および米国特許第4239673号明細書には、ポリフェニレンエーテルを水添ブロック共重合体およびポリオレフィンとブレンドすることによる耐衝撃性の改良が記載されている。そして米国特許第4383082号明細書およびヨーロッパ公開特許第115712号明細書ではポリフェニレンエーテルをポリオレフィンおよび水添ブロック共重合体とブレンドすることにより耐衝撃性を改良するという記載がなされている。

また、特開昭63-113058号公報および特開昭63-225642号には、ポリオフィレン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂からなる樹脂組成物の改質に特定の水添ブロック共重合体を配合し、耐薬品性、加工性に優れた樹脂組成物が提案されている。

しかしながら、これら先行技術は古典的なポリフェニレンエーテル樹脂組成物（ポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂とから構成される組成物）と比べ、耐溶剤性、耐衝撃性を改良する効果は認められるものの、その性能は不十分であり、素材としての応用分野には限界がある。

そして、各種工業素材としてのプラスチックの要求される性能は年々高度化しており、これら先行技術では十分な剛性と耐熱性のバランスを保持し、かつ、耐溶剤性を兼ね備えたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に至っていないのが現状である。

このため、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の耐溶剤性、耐衝撃性を改良すべく耐溶剤性に優れたポリアミド樹脂を配合したポリフェニレンエーテル系ポリマーアロイが数多く提案されており、例えば特開昭56-49753号公報にはポリフェニレンエーテルとポリアミドさらにゴム質とカルボン酸、イミド、エポキシ基等を含む化合物から成る樹脂組成物が提案されており、同様な技術思想の下に、特開昭61-120855号公報、特開昭61-204270号公報、特開昭61-296061号公報にポリフェニレンエーテルとポリアミド、水添ブロック共重合体およびこれ

らの相溶化剤とから成るポリフェニレンエーテル系ポリマーアロイが提案されている。

しかしながら、ここで開示されている先行技術は古典的なポリフェニレンエーテル樹脂組成物と比べると飛躍的に耐溶剤性が改良された樹脂組成物をもたらすものの、ポリアミドの有する欠点である耐熱水性の悪さをそのまま継承しており、ポリフェニレンエーテルの有する優れた耐熱水性が失われているのが現状である。

〔発明が解決しようとする課題〕

10 このように、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を各種工業材料の素材として有用なものとするため、従来より耐ガソリンクラック性能で代表される耐溶剤性を改良すべく数多くの改良提案がなされているものの、実質的にポリフェニレンエーテルの有する優れた剛性と耐熱性のバランス、機械的特性、電気的特性、吸水性、寸法安定性および耐溶剤性を兼ね備えたポリフェニレンエーテル樹脂組成物は現在まだ得られていない。

20 本発明の目的は、上記した古典的なポリフェニレンエーテル樹脂組成物（ポリフェニレンエーテルとポリスチレン系樹脂から成る組成物）から近代のポリアミド/ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物への技術推移では達成できなかった耐衝撃性、耐熱水性を兼ね備えうえに、剛性と耐熱性のバランスを保持し、高度な水準の耐ガソリンクラック性能を有するポリフェニレンエーテル系アロイを提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

30 本発明は、このような現状に鑑み、ポリフェニレンエーテルそのものが有する基本特性を可能な限り損わずに欠点である耐ガソリンクラック性能で代表される耐溶剤性を改良すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリフェニレンエーテルに特定の水添ブロック共重合体およびポリオレフィン系重合体をアロイ化し、該水添ブロック共重合体を特定の分散形態にした組成物が、剛性と耐熱性のバランスを保持し、応力下における耐ガソリンクラック性、耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物となることを見だし、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、

(a) ポリフェニレンエーテル、

40 (b) ヤング率1,500kg/cm²以上の水添ブロック共重合体、および

(c) ポリオレフィン系重合体

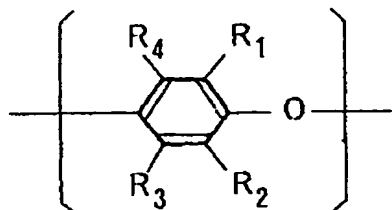
を有する組成物において、(a)成分と(b)成分の重量比が(a)/(b)=60/40~95/5であり、全組成物中に(c)成分を5~15重量%含有し、かつ、該水添ブロック共重合体の水素添加された共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの90%以上が0.3μm以下の短軸径でポリフェニレンエーテル中に分散した熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

以下本発明に関して詳しく述べる。

50 本発明の(a)の成分として用いるポリフェニレンエー

5

ーテル（以下、単にPPEと略記する）は結合単位：



（ここで、 R_1, R_2, R_3 , および R_4 はそれぞれ、水素、ハロゲン、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なってもよい）からなり、還元粘度（0.5g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定）が、0.15～0.70の範囲、より好ましくは0.20～0.60の範囲にあるホモ重合体および／または共重合体である。このPPEの具体的な例としては、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でも、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）が好ましい。

かかるPPEの製造方法は公知の方法で得られるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3306874号明細書記載のHayによる第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2,6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3306875号明細書、米国特許第3257357号明細書、米国特許第3257358号明細書、および特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報等に記載された方法で容易に製造できる。

また、本発明の（a）成分として用いるPPEは、上記したPPEのほかに、該PPEと α, β -不飽和カルボン酸またはその誘導体とをラジカル発生剤の存在下、非存在下で熔融状態、溶解状態、スラリー状態で80～350℃を温度で反応させることによって得られる変性（0.01～10重量％がグラフトまたは付加）PPEであってもよく、さらに上記したPPEと該変性PPEの任意の割合の混合物であってもかまわない。

つぎに本発明の（b）成分として用いる水添ブロック共重合体について説明する。

A.V.Tobolsky著の、「Properties and Structures of Polymers」（John Wiley & Sons, Inc. 1960）71～78頁において「エラストマー」の定義に使用されているヤング率が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^9$ dyne/cm²（0.1～1,020kg/cm²）の値で位置づけられる「エラストマー」領域の水添ブロック共重合体では、ポリフェニレンエーテルと組成物にした際、該水添ブロック共重合体の水素添加された共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの90%以上が0.3 μ m以下の短軸径でポリフェニレンエーテル中に分散できず、相溶性が悪く層剥離が著しいほか、剛性と耐熱性のバランスが悪化して好ましくない。

6

これに対して、本発明の水添ブロック共重合体のヤング率（ASTM-D882）が少なくとも1,500kg/cm²を超えた値、より好ましくは、4,000kg/cm²以上のヤング率（ASTM-D882）を満たし、いわゆる上記のA.V.Tobolsky著の定義では「樹脂」領域に相当する水添ブロック共重合体とポリフェニレンエーテルを有する組成物は、該水添ブロック共重合体の水素添加された共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの90%以上が0.3 μ m以下の短軸径でポリフェニレンエーテル中に分散し、相溶性に優れた層剥離が無く、剛性と耐熱性のバランスに優れた樹脂組成物を与える。

この本発明の目的を達成することができる樹脂領域の性質を有する（b）成分の水添ブロック共重合体は、少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックセグメントと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックセグメントとから成るブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体である、結合したビニル芳香族化合物が40～95重量％、より好ましくは50～85重量％、さらに好ましくは60～80重量％を必要とし、1種または2種以上を併用しても構わない。

また、これ以外の水添ブロック共重合体に係わる構造上の特徴は、特開昭61-34049号公報に詳細に記載された要件を満たしたものである。

本発明で用いる（b）成分は上記した水添ブロック共重合体のほかに、上記した構造を有する水添ブロック共重合体を α, β -不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性（0.01～10重量％がグラフトまたは付加）して得た変性水添ブロック共重合体を用いても本発明の樹脂組成物を与える。

なお、本発明の（a）成分のポリフェニレンエーテルと（b）成分の水添ブロック共重合体の配合量の重量比率は通常（a）／（b）＝5/95～95/5の任意の比率を選択できるが、得られる組成物の剛性（曲げ弾性率；ASTM D790に準拠し測定）と耐熱性（熱変形温度；ASTM D648, 18.6kg加重に準拠し測定）のバランスから、60/40～95/5が必要であり、特に好ましくは70/30～90/10を必要とする。かかる（a）／（b）の比率が60/40未満では熱変形温度が実質的に120℃以上の耐熱性に優れた本発明の組成物を得ることが困難であり好ましくなく、また95/5を超える場合は熱変形温度が120℃以上で耐熱性に優れた組成物を与えるものの得られる組成物は層剥離現象を起したり、成形加工性が悪化して好ましくない。

そして本発明で（c）成分として用いるポリオレフィン系重合体は、例えば、高密度ポリエチレン、超高分子量高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、密度0.90未満の超低密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレンや、エチレン、プロピレン、他の α -オレフィン、不飽和カルボン酸またはその誘導体の中から選ばれる2種以上の化合物の共重

合体、例えばエチレン/プロピレン共重合体エラストマー、エチレン/ブテン-1共重合体エラストマー、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、プロピレン/エチレン(ランダム、ブロック)共重合体樹脂、プロピレン/1-ヘキセン共重合体、プロピレン/4-メチル-1-ペンテン共重合体、およびポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリブテン-1等を挙げることができ、これらは1種のみならず2種以上を併用することができる。

この(c)成分のポリオレフィン系重合体は、上述した(a)成分と(b)成分と下記に示すような特定量を配合することにより層剥離現象が回避され、剛性(曲げ弾性率)と耐熱性(熱変形温度)のバランスに優れ、かつ、応力歪下における耐ガソリンクラック性能〔ベンゲルと1/4楕円法(SPEジャーナル, 667, 1962)に準じた測定法で1.5%の応力歪を与えた状態でガソリンに浸漬したときのクラック発生しやすい〕に優れた本発明の組成物を与える。

これらの効果を引き出すために用いる(c)成分のポリフェニレンエーテル系重合体の量は、本発明の熱可塑性樹脂組成物中2~15重量%、より好ましくは5~10重量%が必要である。

かかる(c)成分が15重量%を超える場合は、確かに上記した耐ガソリンクラック性能を十分に満足し、優れた耐衝撃性を示すものの、得られる熱可塑性樹脂組成物に層剥離現象が認められたり、さらに剛性(曲げ弾性率)と耐熱性(熱変形温度)のバランスが極度に悪化し、好ましくない。また2重量%未満では、耐ガソリンクラック性能の改良は顕著でないものの、耐ワックスリムーバ(ガソリン/ワックス=1/1)クラック性能の改良に優れた効果を示す。

そしてさらに、上記した(a)~(c)成分で構成される本発明の熱可塑性樹脂組成物は形態的に以下の特徴を有している。

すなわち、熱可塑性樹脂組成物の粒子構造、すなわち、ポリフェニレンエーテル中に分散した(b)成分の水添ブロック共重合体の水素添加された共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックが示す長軸径、短軸径のモルフォロジーは、透過型電子顕微鏡写真で(長軸径/短軸径) ≥ 1 の分散を示し、具体的には長軸径=短軸径の時に円状の分散形態を、長軸径/短軸径 > 1 の時に連続した長軸径と不連続の短軸径の構造を示すラメラ構造の分散形態を、また不連続の長軸径と不連続の短軸径の構造を示すフィブリル構造の分散形態をとることができる。そして本発明の熱可塑性樹脂組成物はこれらの1種または2種以上から成る分散形態を示し、かつ、これらの分散形態の90%以上が短軸径 $0.3\mu\text{m}$ 以下の分散形態を示す。

又、一方の(c)成分のポリオレフィン系重合体は、通常、短軸系が $10\mu\text{m}$ 以下の分散形態(分散形態の定義

は上記の水添ブロック共重合体と同じ)を示す。

これらの本発明の熱可塑性樹脂組成物の分散形態を確認する方法としては、電子顕微鏡を用いて容易に確認し測定でき、例えば、オスミウム酸、ルテニウム酸等の重金属化合物を用いて樹脂組成物に分散した水添ブロック共重合体の水素添加された共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを選択的に酸化染色し、この切片を透過型電子顕微鏡でその電子線強度を任意に変えて測定し、写真(例えば、100,000倍、 $18\text{cm}\times 25\text{cm}$)として確認し、その短軸径を測定し、公知の手法で短軸径分布を求め、短軸径 $0.3\mu\text{m}$ 以下の存在量を知ることができる。

このように、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記した(a)、(b)、および(c)成分から構成されたものであるが、公知技術で得られる樹脂組成物と比べ、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、技術上下記の点で異なる。

① ポリフェニレンエーテルに分散させる水添ブロック共重合体を特定の特徴を示す(b)成分の水添ブロック共重合体とすることにより(b)成分の水添ブロック共重合体の分散状態を分子相溶化に近い程度まで微分散させて、公知技術では達成できなかったポリフェニレンエーテルと水添ブロック共重合体との相溶性(層剥離)を大巾に改良した。

② 上記①の選択にともない、配合する(c)成分のポリオレフィン系重合体を必要最小限の量にとどめているため、公知技術では達成できなかったポリフェニレンエーテルと水添ブロック共重合体およびポリオレフィン系重合体の三成分からなる組成物の相溶性(層剥離)を大巾に改良した。

このような①および②の技術上の観点で達成された本発明の熱可塑性樹脂組成物は剛性(曲げ弾性率)と耐熱性(熱変形温度)のバランスが著しく優れ、耐衝撃性、および耐ガソリンクラック性に優れた熱可塑性樹脂組成物を与える特徴を有する。

なお、本発明で得られた組成物の各成分の量比の確認は、成形品を溶剤で抽出分別し、分析することが可能であり、さらに(b)成分のヤング率はASTM-D882で求めることができる。

また、本発明は、上記した(a)、(b)および(c)成分を有する組成物であるが、得られる組成物の性質(剛性と耐熱性のバランス、耐ガソリンクラック性、耐衝撃性)を損なわない程度に上記した「エラストマー領域」の水添ブロック共重合体を全組成中10重量%以内で用いることが可能であり、その他に、各種可塑剤(オイル、低分子量ポリエチレン、エポキシ化大豆油、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等)、耐熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、帯電防止剤、離形剤、芳香族ハロゲン化合物、芳香族リン酸エステル、赤りん、三酸化アンチモン等の難燃剤や、ガ

ラス繊維、炭素繊維等の繊維状補強剤や、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、タルク等の充填剤を添加し、素材として目的とする数々の機能を付与することができる。

本発明の樹脂組成物は、種々の方法で製造することができる。例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダープラストグラフ、バンバリーミキサー等による加熱溶融混練方法が挙げられるが、中でも二軸押出機を用いた溶融混練方法が最も好ましい。この際の混練温度は特に限定されるものではないが通常150～350℃の中から任意に選ぶことができる。

このようにして得られる本発明の樹脂組成物は、従来より公知の種々の方法、例えば、射出成形、押出成形（シート、フィルム）、中空成形により各種部品の成形体として成形できる。これら各種の部品として例えば自動車部品が挙げられ、具体的には、バンパー、フェンダー、ドアパネル、各種モール、エンブレム、エンジンフード、ホイールキャップ、ルーフ、スポイラー各種エアロパーツ等の外装部品やインストゥルメントパネル、コンソールボックス、トリム等の内装部品等に適している。さらに電気機器の内外装部品としても好適に使用でき、具体的には各種コンピューターおよびその周辺機器、その他のOA機器、テレビ、ビデオ、各種ディスプレイ等、冷蔵庫等の部品用途に適している。

〔発明の効果〕

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ポリフェニレンエーテルと水添ブロック共重合体およびポリオレフィン系重合体から成る組成物であるが、ポリフェニレンエーテル中に特定の水添ブロック共重合体を特定の分散状態で分散させ、かつ特定量のポリオレフィン系重合体を含んでいるため、ポリフェニレンエーテルと水添ブロック共重合体およびポリオレフィン系重合体の三成分から成る組成物の相溶性（層剥離）を著しく改善し、さらに剛性（曲げ弾性率が16,000kg/cm²以上）と耐熱性（熱変形温度が120℃以上）のバランス性能に優れ、応力歪み下における耐カソリンクラック性能、耐衝撃性、成形加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供する。

〔実施例〕

本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、これらの実施例により限定されるものではない。

<参考例1:PPEの調製>

酸素吹き込み口を反応器底部に有し、内部に冷却用コイル、攪拌羽根を有するステンレス製反応器内部を窒素で充分置換した後、臭化第2銅53.6g、ジ-n-ブチルアミン1110g、さらにトルエン20ℓ、n-ブタノール16ℓ、メタノール4ℓの混合溶媒に2,6-キシレノール8.75kgを溶解して反応器に仕込んだ。攪拌しながら反応器内部に酸素を吹き込み続け、180分間重合を行なった。なお、内温は30℃に維持するため、重合中冷却コイルに水を循環させた。重合終了後、析出したポリマーを濾別

しメタノール/塩酸混合液を添加し、ポリマー中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、淡黄白色粉末状のPPE（還元粘度0.59）を得た。このポリマーをPPE①とする。さらに、用いた触媒量を変えたほかはPPE①を得た方法と同じ方法で、還元粘度0.33のPPE②を得た。

<参考例2:水添ブロック共重合体の合成>

窒素置換した50ℓの攪拌機、ジャケット付きオートクレーブにシクロヘキサン33.1ℓ、スチレン1.16kgを仕込み攪拌しながら70℃に昇温した。さらに、テトラメチルエチレンジアミン5.4g、sec.-ブチルリチウム2.8gを添加し60分重合した。その後ブタジエン2.31kgをオートクレーブに供給し90分間重合した。所定時間ブタジエンを重合した後さらにスチレン1.16kgをオートクレーブに供給し60分間重合を続け、全体としてポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンの構造を有するブロック共重合体を得た。ここで得たブロック共重合体を分析したところ、結合スチレン量50重量%、ポリスチレンブロックセグメントの数平均分子量26,800、ポリマー全体の分子量分布1.03、ポリブタジエンブロックセグメントの1,2結合量が41%であった。

ここで得たブロック共重合体をさらに特公昭63-5401号公報の実施例1～12と同様にして水素添加反応を実施し、ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を有しポリブタジエンブロックセグメント部の水添率99.9%の水添ブロック共重合体（HTR①とする）を合成した。このHTR①のヤング率（ASTM-D882）を測定したところ4,300kg/cm²であった。

さらにモノマー量、触媒量、テトラメチルエチレンジアミンの量を変え、モノマーの添加方法を2回にしたほかはHTR①と同様な重合方法および水素添加方法を実施し、ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエンの構造を有し、ヤング率3,600kg/cm²、結合スチレン量44重量%、ポリスチレンブロックセグメントの数平均分子量24,500、ポリマー全体の分子量分布1.05、水添前のポリブタジエンセグメントの1,2結合量が44%、水添率99.9%の水添ブロック共重合体を合成した。ここで得たポリマーをHTR②とする。

さらにモノマー量、触媒量、テトラメチルエチレンジアミンの量を変え、モノマーの添加方法を4回にしたほかはHTR①と同様な重合方法および水素添加方法を実施し、水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を有し、ヤング率6,900kg/cm²、結合スチレン量62重量%、2個のポリスチレンブロックセグメントの数平均分子量が各々30,000、36,000を有し、ポリマー全体の分子量分布1.05、水添前のポリブタジエンセグメントの1,2結合量が39%、水添率99.9%の水添ブロック共重合体を合成した。ここで得たポリマーHTR③とする。

そしてさらに、モノマー量、触媒量、テトラメチルエ

チレンジアミンの量を変え、モノマーの添加方法を2回にし、さらに所定重合後にカップリング剤として四塩化珪素をsec.-ブチルリチウムの1/4倍モル用いカップリングさせたほかはHTR①と同様な重合方法および水素添加方法を実施し、

(ポリスチレンー

水素添加されたポリブタジエンナ、Si

の構造を有し、結合スチレン量81重量%、ヤング率14,200kg/cm²、ポリスチレンブロックセグメントの数平均分子量51,000を有し、ポリマー全体の分子量分布1.68、水添前のポリブタジエンセグメントの、1,2結合量が39%、水添率99.9%の水添ブロック共重合体を合成した。ここで得たポリマーをHTR④とする。

さらに、モノマー量、触媒量、テトラメチルエチレンジアミンの量を変えたほかはHTR①と同様な重合方法および水素添加方法を実施し、ポリスチレンー水素添加されたポリブタジエンーポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量28重量%、ヤング率520kg/cm²、ポリスチレンブロックセグメントの数平均分子量8,700、ポリマー全体の分子量分布1.03、水添前のポリブタジエンセグメントの1,2結合量が43%、水添率99.9%の水添ブロック共重合体を合成した。ここで得たポリマーをHTR⑤とする。

そしてさらに、モノマー量、触媒量、テトラメチルエチレンジアミンの量を変えたほかはHTR①と同様な重合方法および水素添加方法を実施し、ポリスチレンー水素添加されたポリブタジエンーポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量35重量%、ヤング率960kg/cm²、ポリスチレンブロックセグメントの数平均分子量30,900、ポリマー全体の分子量分布1.06、水添前のポリブタジエンセグメントの1,2結合量が42%、水添率99.9%の水添ブロック共重合体を合成した。ここで得たポリマーをHTR⑥とする。

<参考例3:ポリオレフィン系重合体の調製>

PO-①; 高密度ポリエチレン (B-040; 旭化成工業(株))

PO-②; 低密度ポリエチレン (M1804; 旭化成工業(株))

実施例1~13 比較例1~11

ポリフェニレンエーテル (PPE①、PPE②)、水添ブロック共重合体 (HTR①~HTR⑥)、ポリオレフィン系重合体 (PO-①、PO-②) を表1に示す組成で配合し、230~300°Cに設定した30mmφ二軸押出機で熔融混練し、押し出したストランドをペレットとして得た。このペレ

トを用いて260~290°Cに設定したスクリーインライン型射出成形機に供給し、金型温度100°Cの条件で引張試験用テストピース、アイゾット衝撃試験用テストピースを射出成形した。これらテストピースを用いて引張試験 (ASTM D-638) を行い、その破断面より組成物の層剥離の有無を確認し、さらにアイゾット (ノッチ付き) 衝撃強度 (ASTM D-256 :23°C) を測定した。

また、厚さ1/8インチのアイゾット衝撃試験用テストピースを用いて、ベンゲルの1/4楕円法 (SPEジャーナル, 667, 1962) に準じた測定法で1.5%の応力歪を与えた状態で室温下ガソリンに30分浸漬し、クラック発生までの時間を測定し応力歪下における耐ガソリンクラック性能を見た。そしてこれらの結果を表1に載せた。

また、ルテニウム酸で染色した成形テストピース (実施例1) の断面切片の中央部を透過型電子顕微鏡を用い写真撮影したところ、黒い紐状に染色されている部分が水添ブロック共重合体の水素添加された共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックであることが確認でき、また外周が水添ブロック共重合体の水素添加された共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックで囲まれた約0.1μmの円形で分散しているものが高密度ポリエチレンであることが確認された。このようにして得られた透過型電子顕微鏡で測定した写真をもとに熱可塑性樹脂組成物に分散した水添ブロック共重合体の水素添加された共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの短軸径を測定した。これ等の結果も表1に載せた。

これらの結果より、水添ブロック共重合体の水素添加された共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックが0.3μm以下の短軸径の分布量を90%以上、かつポリオレフィン系重合体を15重量%以下配合した組成物は層剥離が無く、剛性 (曲げ弾性率) ; ASTM D 790) と耐熱性 (熱変形温度; ASTM D 648) のバランスに優れ、さらに耐ガソリンクラック性能に優れた組成物を与える。なかでも、ポリオレフィン系重合体の配合量が10重量%以下では高い剛性を保持した組成物を与える。

しかしながら、ポリオレフィン系重合体が15重量%を超えると相溶性 (層剥離) が顕著に悪化し、さらに剛性と耐熱性のバランスも悪化することが比較例10及び11より明らかとなった。また本発明で規定したポリフェニレンエーテルに分散した水添ブロック共重合体の短軸径分布をとらない熱可塑性樹脂組成物は層剥離が著しく、剛性と耐熱性のバランスが悪く、耐ガソリンクラック性能にも劣ることが明らかとなった。

表 1

	実施例 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	実施例 13
組成	PPE①	67	63	62	60	74	59	76	67	63	63	67	77
	PPE②	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	HTR①	-	-	-	-	10	-	-	-	-	13	16	-
	HTR②	-	-	-	-	-	-	19	-	-	-	-	-
	HTR③	28	27	26	25	-	-	-	28	27	10	10	21
	HTR④	-	-	-	-	14	37	-	-	-	21	-	-
	HTR⑤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	HTR⑥	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
重量%	PO-①	5	-	-	-	2	4	-	-	10	-	7	-
	PO-②	-	10	12	15	-	-	5	5	-	10	-	2
	層剥離の有無	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
物性	アイソット衝撃強度 (Kg・cm/cmノッチ)	16	27	40	51	20	10	37	20	28	26	24	10
	熱変形温度 (18.6kg 荷重)	142	139	133	137	152	129	153	144	139	140	143	154
	曲げ弾性率 (Kg/cm ²)	22,100	20,300	18,500	17,400	23,600	23,800	20,900	21,000	20,700	21,200	19,100	24,000
	※1耐ガソリン クラック性能	B	B	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B
	0.3mm以下の短軸径の 割合 (%)	90以上	90以上	90以上	90以上	90以上	90以上	90以上	90以上	90以上	90以上	90以上	90以上

※1 A: 30分後でもクラック発生無し。 B: 30分後に僅かなクラック発生。 C: 1分以内でクラック発生。

表 1 (つづき)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
組成 : 重量 %											
PPE①	67	63	60	67	63	60	—	—	—	62	65
PPE②	—	—	—	—	—	—	56	67	77	—	—
HTR①	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HTR②	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HTR③	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13	15
HTR④	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HTR⑤	—	—	—	28	27	25	—	—	—	—	—
HTR⑥	28	27	25	—	—	—	24	26	21	—	—
PO-①	5	10	15	—	—	—	—	—	—	25	—
PO-②	—	—	—	5	10	15	20	7	2	—	20
層剥離の有無	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
アイゾット衝撃強度 (Kg・cm/cmノッチ)	27	36	51	21	29	44	52	28	6	67	56
熱変形温度 (18.6Kg 荷重)	130	124	119	133	121	120	114	126	139	121	129
曲げ弾性率 (Kg/cm ²)	15,800	14,100	13,600	14,800	13,900	13,000	12,000	14,100	15,700	13,800	14,700
※1 耐ガソリン クラック性能	C	C	C	C	C	C	C	C	C	A	A
0.3mm以下の短軸径の 割合 (%)	29	28	33	41	49	47	39	47	48	90以上	90以上

※1 A : 30分後でもクラック発生無し。 B : 30分後に僅かなクラック発生。 C : 1分以内でクラック発生。

【図面の簡単な説明】

(モルフォロジー)を示す電子顕微鏡写真である。

【第1図】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平2-110147 (J P, A)
特開 昭63-225642 (J P, A)
特開 昭62-20551 (J P, A)
特開 昭59-100159 (J P, A)
特開 昭54-88960 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, D B名)

C08L 71/12

C08L 53/02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.